⑲ 日本国特許庁（JP）　　⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報（A）　　昭58—47038

⑤1Int. Cl.³	識別記号	庁内整理番号
C 08 L 23/08		6609—4 J
B 65 D 65/02		6443—3E
//(C 08 L 23/08 23/16)		

⑬公開　昭和58年(1983) 3 月18日

発明の数　1
審査請求　未請求

（全 7 頁）

⑤4ヒートシール性樹脂組成物

⑳特　　願　昭56—145037
㉒出　　願　昭56(1981) 9 月14日
⑫発 明 者　片桐幹夫
　四街道市大日99の16
⑫発 明 者　広重国衛
　市原市有秋台西２の４の１
⑫発 明 者　広中芳孝
　市原市有秋台東１の１
⑪出 願 人　三井ポリケミカル株式会社
　東京都千代田区霞が関三丁目２番５号
⑭代 理 人　弁理士　吉田俊夫

明　細　書

1　発明の名称

ヒートシール性樹脂組成物

2　特許請求の範囲

1(a)ビニルエステル含量が約３～１５重量％のエチレン－ビニルエステル共重合体約２０～６０重量％、(b)密度０．８５～０．９０ g/cm³の低結晶性または非結晶性のエチレンとプロピレンまたはブテン－１との共重合体約２０～６０重量％および(c)粘着付与剤約１０～３０重量％を均一に溶融混合してなるヒートシール性樹脂組成物。

2.エチレン－ビニルエステル共重合体としてエチレン－酢酸ビニル共重合体が用いられる特許請求の範囲第１項記載のヒートシール性樹脂組成物。

3.メルトインデックスが約１～３０ g/10分の値を有する特許請求の範囲第１項記載のヒートシール性樹脂組成物。

3　発明の詳細な説明

本発明は、ヒートシール性樹脂組成物に関する。更に詳しくは、押出成形によつてヒートシール層の形成が容易なヒートシール性樹脂組成物に関する。

近年、包装材料に対する要求が多様化するにつれて、内容物の保護性だけでなく、使用時の開封性の良さ、開封後の開封部外観の良さなどを求める声が消費者の側からあがつてきている。現在実験に、プリン、ゼリー、みつ豆、ヨーグルト、乳酸飲料、豆腐などの食品の包装には、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリエステルなどの硬質乃至半硬質樹脂のブロー成形、インジェクション成形、インジェクションブロー成形法などによる容器、更にはこれらの樹脂やポリ塩化ビニル樹脂などの単層シートまたはこれらの樹脂をそれの一層とする共押出法などによる複層シートを、真空成形、圧空成形などの適当な二次成形法によつて成形したカップやトレーなどの容器が使用されており、これらの容器の蓋材のシール層には、通常容器材料と同一の樹脂フイルムかあるいはホットメルトまたはヒートシールラッカーなどが用いられている。

しかるに、同一樹脂フイルムを用いた場合には、ヒートシール強度は十分に大きく、また内容物保護性の点でもすぐれているが、開封し難く、開封部のボトル、カップ、トレーのシール部に蓋材のシール層フイルムの断片が残存するという欠点がある。シール層にホットメルトが用いられた場合には、開封は容易であるが、開封後のボトル、カップ、トレーのシール部にホットメルトが付着して残るという問題がある。また、ホットメルトの場合には、ヒートシール強度と耐熱性も十分とはいえない。更に、ヒートシールラッカーの使用は、一般に厚手のアルミニウム箔基材に限定され、従つて汎用性に乏しく、また開封後の容器口部にラッカー、アルミニウム箔の断片が付着して残るという問題がある。

このため、最近では、ヒートシール強度、内容物保護性と易開封性、開封部の外観の良さを同時に満足させるヒートシール材料として、比較的高粘度の押出成形用のエチレン－酢酸ビニル共重合体および粘着付与剤のブレンド組成物が市場に出されており、上記の互いに相反する性質をある程度同時に満足させるものとして評価されている。

しかしながら、エチレン－酢酸ビニル共重合体は、一般に融点が低く、耐熱性に乏しいため、上記ブレンド組成物は菓子やスナックなどの乾燥食品の包装には使用できても、プリン、ゼリー、みつ豆など充填後に殺菌のために約８５～９５℃の熱水中で約３０～４５分間ボイル処理を施す食品の包装に用いるには適していない。特に、容器一杯に食品が充填されておらず、容器内上部に空気が存在する場合には、上記条件でのボイル処理の間に空気が膨張して蓋材に圧力がかかり、そのため容器と蓋材のシール部が破壊する現象がしばしばみられ、これは無視できない大きな問題を提供する。

このように、他の材料にヒートシールすることが可能で、しかも実用上必要とされるヒートシール強度を有し、かつ開封時にはピーラブル性（界面剥離性）を示して良好な開封部外観を与えると共に、内容物充填後の熱水によるボイル処理にも耐えるという要求を同時に満足させることは非常に困難であり、従来の包装材料では、これらの要求をすべて満足させることは不可能とされていたのである。

本発明者らは、２種類の特定のエチレン系共重合体および粘着付与剤を特定の割合で均一に溶融混合してなる樹脂組成物が、上記の要求すべてを同時に満足させ、しかもこの樹脂組成物はインフレーションフイルム、Ｔダイキヤストフイルム、押出コーテイングなどの押出成形が可能であり、従つてこの種の用途に適用するのに加工工程上からも問題がないことを見出し、前記課題を解決することができた。

従つて、本発明はヒートシール性樹脂組成物に係り、この樹脂組成物は、(a)ビニルエステル含量が約３～１５重量％のエチレン－ビニルエステル共重合体約２０～６０重量％、(b)密度０.８５～０.９０ g/cm³の低結晶性または非結晶性のエチレンとプロピレンまたはブテン－１との共重合体約２０～６０重量％および(c)粘着付与剤約１０～３０重量％を均一に溶融混合してなる。

樹脂組成物の(a)成分として用いられるエチレン－ビニルエステル共重合体としては、高圧ラジカル重合法により製造されるエチレンと酢酸ビニル、プロピオン酸ビニルなどのビニルエステルとの共重合体、好ましくはエチレン－酢酸ビニル共重合体であつて、ビニルエステル含量が約３～１５重量％のものが用いられ、そのメルトインデックスは約１～３０ g/１０分の範囲内にあることが好ましい。ビニルエステル含量が約１５重量％以上になると、樹脂組成物のヒートシール性は良好なものの耐ボイル性に劣るようになり、一方約３重量％以下では本発明の目的を達成し得ない。

(b)成分のエチレンとプロピレンまたはブテン－１との共重合体は、その密度が０.８５～０.９０ g/cm³である低結晶性（比容法による結晶化度が約３５％以下）または非結晶性のものであり、プロピレンまたはブテン－１は共重合体中に一般に約５～５０モル％、好ましくは約８～４０モル％の割合で共重合されており、そのメルトインデックスは

約0.2～30g/10分の範囲内にあることが好ましい。

(c)成分として用いられる粘着付与剤としては、脂肪族系炭化水素樹脂、脂環状系炭化水素樹脂、芳香族系炭化水素樹脂、ポリテルペン系樹脂、ロジン類、スチレン系樹脂などが挙げられる。

脂肪族系炭化水素樹脂の例としては、ブテン-1、イソプチレン、ブタジエン、1,3-ペンタジエンなどのC_4～C_5モノまたはジオレフインを主成分とする重合体などが挙げられる。脂環状系炭化水素樹脂の例としては、スペントC_4～C_5留分中のジエン成分を環化二量体化後重合させた樹脂、シクロペンタジエンなどの環状モノマーを重合させた樹脂、芳香族系炭化水素樹脂を核内水添した樹脂などが挙げられる。芳香族系炭化水素樹脂の例としては、ビニルトルエン、インデン、α-メチルスチレンなどのC_9ビニル芳香族炭化水素を主成分とした樹脂などが挙げられる。ポリテルペン系樹脂の例としては、α-ピネン重合体、β-ピネン重合体、ジペンテン重合体、テルペン-フエノール共重合体、α-ピネン-フエノール共重合体などが挙げられる。ロジン類の例としては、ロジン、重合ロジン、水添ロジン、ロジングリセリンエステルおよびその水添物または重合物、ロジンペンタエリスリトールエステルおよびその水添物または重合物などが挙げられる。また、スチレン系樹脂の例としては、スチレン系単量体の重合体、スチレン-オレフイン共重合体、ビニルトルエン-α-メチルスチレン共重合体などが挙げられる。これらの各種粘着付与剤の中では、色調、臭気などの点から、特に脂肪族系炭化水素樹脂、脂環状系炭化水素樹脂が好ましい。

これらの(a)成分、(b)成分および(c)成分よりなる樹脂組成物において、(a)成分は約20～60重量%、(b)成分は約20～60重量%、そして(c)成分は約15～30重量%の割合で混合して用いられる。(a)成分が約20重量%以下では、押出加工性、フイルム成形および押出コーティング加工時の製膜安定性に問題があり、一方約60重量%以上用いると耐ボイル性の低下がみられる。(b)成分は、約20重量%以下の使用では耐ボイル性が十分でなく、また60重量%以上では押出加工性、製膜安定性に問題を生ずる。(c)成分は、約10重量%以下の使用ではヒートシール強度、耐ボイル性が十分でなく、また30重量%以上では樹脂組成物のブロッキングが著しくなり、ペレット化が困難となる。

本発明に係るヒートシール性樹脂組成物は、前記(a)～(c)成分の均一溶融混合物よりなり、良好な押出加工性を有しているが、その加工性を更に高めるために、(d)成分として加工性改良剤を添加することが好ましく、かかる加工性改良剤として飽和または不飽和の脂肪酸アミド、飽和または不飽和の脂肪酸ビスアミド、ポリアルキレングリコール、水添ひまし油または無機質粉末などの1種または2種以上が用いられる。

脂肪酸アミドとしては、C_8～C_{22}の飽和直鎖脂肪酸またはモノ不飽和脂肪酸のアミドが好ましく、具体的にはパルミチン酸アミド、ステアリン酸アミド、ベヘニン酸アミド、オレイン酸アミド、エルカ酸アミドまたはこれらの混合物などが好んで用いられる。また、脂肪酸アミドとして、オレイルパルミトアミド、ステアリルエルカミドの如き2級アミドを用いることもできる。脂肪酸ビスアミドとしては、C_8～C_{22}のN,N'-メチレンビスアミドまたはN,N'-エチレンビスアミドを主体とするもので、その中でステアリン酸、ベヘニン酸、オレイン酸、エルカ酸などのメチレンビスアミドまたはステアリン酸、オレイン酸、エルカ酸などのエチレンビスアミドが好んで用いられる。加工性改良剤としては、これ以外にポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコールなどのポリアルキレングリコール；水添ひまし油；シリカ、タルクなどの無機質粉末などが用いられる。

これらの加工性改良剤は、本発明に係る樹脂組成物ペレットのブロッキングを防止し、押出加工時における押出物同士のブロッキングあるいは金属ロールとのステイックを防止し、更に巻戻し、スリット、製袋、打抜き、充填などのその後の加工工程における作業性の点から要求される滑り性、

アンチブロック性を付与し、しかもこの樹脂組成物のヒートシール性を阻害させない。加工性改良剤の配合割合としては、一般に樹脂組成物重量に対してシリカによつて代表される無機質粉末は約０１～３％、それ以外のものでは約００３～１％程度の範囲が適当である。

樹脂組成物の調製は、前記各成分を同時にまたは逐次的に混合することにより行われる。混合方法としては、単軸押出機、二軸押出機、バンバリーミキサー、各種ニーダーなどを用いて、均一に溶融混合する方法が好ましく、その混合順序には特に制限がない。溶融混合された樹脂組成物は、約１～３０（１９０℃）の範囲のメルトインデックスを有することが好ましい。メルトインデックスが約１以下では、樹脂の粘度が高すぎて樹脂圧力が上がり、またモーターの負荷も大きくなつて押出成形性に難をきたし、またダイから出た溶融フィルムなどの延展性にも問題を生じる。一方、メルトインデックスが約３０以上になると、耐ボイル性に問題がみられるようになる。

本発明に係る樹脂組成物は、押出成形加工方法、例えばインフレーションフィルム成形、キャストフィルム成形、押出コーティング成形などの加工方法に好適に利用される。これらの成形方法においては、本発明樹脂組成物を共押出法の一層成分とすることもできる。このようにして押出成形加工された樹脂組成物は、ヒートシール性の点ですぐれているので、その性質を利用して種々の用途に利用することができる。

それの具体的な一つの用途として、各種カップや容器の蓋材への利用が挙げられる。この場合、適切に選ばれた基材にアンカーコート処理を施した後、そこに低密度ポリエチレンを押出コーティングし、このようにして得られた複合基材のポリエチレン面に本発明に係る樹脂組成物を押出コーティングして、前記容器の蓋材を作ることができる。あるいは、上記基材のアンカーコート処理面に、予めインフレーションフィルム成形法やキャストフィルム成形法によつて作成しておいた本発明樹脂組成物のフィルムを、押出コーティング成形機を用いて溶融ポリエチレンでサンドウイッチラミネーションして貼合せてもよい。更にはまた、上記基材のアンカーコート処理面に、本発明樹脂組成物と低密度ポリエチレンとを共押出しし、その際低密度ポリエチレン層が前記アンカーコート面に接合されるように共押出コーティングしてもよい。これらの方法では、押出コーティング成形機が用いられているが、この他にも前記基材と予め作成された本発明樹脂組成物フィルムとを、ウレタン系接着剤などを用いてドライラミネーションする方法などを採用することもできる。

このように、本発明に係る樹脂組成物をヒートシール層に用いた複合フィルムを、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリエステルなどのブロー成形、インジエクション成形またはインジエクションブロー成形などによるボトル、カップ、トレーなどの容器、ポリアミド、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリ塩化ビニルなどを含む単層あるいは複層のフィルム、シートの真空成形、圧空成形または深絞り成形などによる各種の容器などの蓋材として用いることができる。この場合、本樹脂組成物は、内容物保護性の点ですぐれ、実用上要求されるヒートシール強度を保持しつつ、開封が容易でかつ開封部にヒートシール層形成樹脂の断片を残存させず、しかも内容物充填後のボイル処理にも耐えるといつた包装材料として非常にすぐれた性質を示す。

このような蓋材としての用途としては、例えばプリン、みつ豆、サワー、ゼリー、豆腐、ところてん、ハム、ソーセージなどの食品包装が挙げられ、また当然のことながら、ボイル処理なしの包装用途にも本発明に係る樹脂組成物を用いることができ、例えばヨーグルト、乳酸飲料などの液体包装、チョコレート、ビスケット、クッキー、和菓子などの菓子包装、ハム、ソーセージ、ベーコン、精肉などの食肉製品の包装、その他の食品包装、粉末、顆粒、錠剤状の薬品包装、注射器、輸血セット、その他の医療器具包装などが挙げられるが、勿論これらに限定されるものではない。

このように、本発明に係る樹脂組成物はそれら

同士のヒートシールが可能であるばかりではなく、他の材料にもヒートシールが可能であり、かつ剥離時にヒートシール面から界面剥離を起していわゆるピーラブル性を示すと共に、ヒートシール後のボイル殺菌処理を可能とする耐ボイル性をも示すなど、きわめて好ましい性質を有するヒートシール層を提供することができる。

次に、実施例について本発明を説明する。

実施例1

エチレン－酢酸ビニル共重合体（酢酸ビニル含量6重量%、メルトインデックス7g/10分）30部（重量、以下同じ）、低結晶性エチレン－ブテン－1共重合体（ブテン－1含量10モル%、密度0.888g/cm³、メルトインデックス4g/10分）50部および粘着付与剤としての脂肪族系炭化水素樹脂（環球法軟化点115℃）20部を混合し、これにオレイン酸アミド0.2部を添加し、単軸押出機を用い、樹脂温度150℃で溶融混合してペレット（メルトインデックス6.0g/10分）とした。

この組成物ペレットを、65㎜径の押出機によつて、シリンダー先端温度250℃の条件下でTダイより溶融押出しし、予め押出コーティング法により作成されていた延伸ポリエステルフイルム（12μ）/ポリエチレン（20μ）複合基材のポリエチレン面に対し、加工速度80m/分、コート厚さ30μの条件で押出コーティング加工を行なつた。

得られたラミネートを、無延伸ポリプロピレンフイルム（60μ）またはポリスチレンシート（160μ）に対してそれぞれヒートシールして、そのヒートシール強度を測定した。また、このポリプロピレンフイルムへヒートシールしたときのホットタック性を、剥離距離法で測定した。これらの結果は、後記表に示されるが、本発明に係る樹脂組成物はいずれもヒートシール材料として、良好な性能を示している。

次に、ラミネートの耐ボイル試験を、次のようにして行なつた。即ち、射出成形されたポリプロピレン製カップ（内容積135㎖）に水105㎖を入れ、このラミネートを蓋材として、ヒートシール温度160℃でカップに対してヒートシールした。この状態のものを90℃の恒温水槽中に入れ、30分間放置してから取出し、カップ内に存在する空気の膨張によつて、蓋材シール部に剥れが発生していないかどうかを調べた。後記表に示される如く、ラミネート蓋材には剥れがみられず、すぐれた耐ボイル性を有することが認められた。

実施例2

実施例1において、エチレン－酢酸ビニル共重合体の使用量を50部、また低結晶性エチレン－ブテン－1共重合体の使用量を30部にそれぞれ変更し、ペレット（メルトインデックス2.0g/10分）とした。

この組成物ペレットを用い、実施例1と同様にして、複合基材への押出コーティング加工および得られたラミネートのヒートシール強度の測定、ホットタック性の測定、耐ボイル試験をそれぞれ行なつた。後記表の結果に示される如く、本発明に係る樹脂組成物は、すぐれたヒートシール性、ホットタック性および耐ボイル性を有していることが判る。

実施例3

エチレン－酢酸ビニル共重合体（酢酸ビニル含量10重量%、メルトインデックス9g/10分）35部、低結晶性エチレン－プロピレン共重合体（プロピレン含量20モル%、密度0.888g/cm³、メルトインデックス1g/10分）40部および粘着付与剤としての脂肪族系炭化水素樹脂（環球法軟化点115℃）25部を混合し、これにエルカ酸アミド0.2部およびポリエチレングリコール0.1部を添加し、実施例1と同様にしてペレット（メルトインデックス10.5g/10分）とした。

この組成物ペレットを用い、実施例1と同様にして、複合基材への押出コーティングおよび得られたラミネートのヒートシール強度の測定、ホットタック性の測定、耐ボイル試験をそれぞれ行なつた。後記表に示される如く、本発明に係る樹脂組成物は、すぐれたヒートシール性、ホットタック性および耐ボイル性を有していることが判る。

比較例1

エチレン－酢酸ビニル共重合体（酢酸ビニル含量19重量%、メルトインデックス15g/10分）40部、それぞれ実施例1で用いられた低結晶性エチレン－ブテン－1共重合体40部および脂肪族系炭化水素樹脂20部を混合し、これにオレイン酸アミド0.2部を添加し、実施例1と同様にしてペレット（メルトインデックス16.5g/10分）とした。

この組成物ペレットを用い、実施例1と同様にして、複合基材への押出コーティングおよび得られたラミネートのヒートシール強度の測定、ホットタック性の測定、耐ボイル試験をそれぞれ行なつた。後記表に示される如く、この樹脂組成物は良好なヒートシール性を有するが、耐ボイル性に劣り、ボイル処理を必要とする用途に用いるには適当ではないと判断される。

比較例2

実施例1において、低結晶性エチレン－ブテン－1共重合体を用いずに、エチレン－酢酸ビニル共重合体の使用量を80部に変更し、ペレット（メルトインデックス220g/10分）とした。

この組成物ペレットを用い、実施例1と同様にして、複合基材への押出コーティングおよび得られたラミネートのヒートシール強度の測定、ホットタック性の測定、耐ボイル試験をそれぞれ行なつた。次の表に示される如く、この樹脂組成物は耐ボイル性に劣り、ボイル処理を必要とする用途に用いるには適当ではないと判断される。

表

項　目	実施例1	実施例2	実施例3	比較例1	比較例2
対ポリプロピレンフイルム ヒートシール強度(g/15mm)					
120℃	891	785	1097	629	148
140℃	977	926	1236	794	337
160℃	1281	1356	1498	1068	805
対ポリステレンフイルム ヒートシール強度(g/15mm)					
120℃	1789	2174	2476	3050	1542
140℃	1817	2321	2650	3287	1768
160℃	2093	2661	2985	3176	2026
ホットタック(mm)					
90℃	51	53	25	54	67
100℃	27	25	15	23	32
耐ボイル性	10	10	9	0	1

〔測定法〕

ヒートシール強度：圧力2kg/cm²、時間1秒間の条件下でヒートシールし、これを速度300mm/分、角度180°の条件下で界面剥離させた

ホットタック性：ラミネートおよびポリプロピレンフイルムを重ね、それぞれの同一端部にガイドロールを介して45gの錘を別々につけ、これらをヒートシールバーを用いて圧力2kg/cm²、時間0.5秒間の条件下でヒートシールした後、ヒートシールバーが離れると同時にシール部に23°の角度で錘による剥離力が働くようにして（この角度の設定は錘をかけるガイドロールの位置関係により行われる）、この際にシール部が何mm剥離したかを測定する

耐ボイル性：測定試料10個の中、90℃、30分間ボイル後においても破損していない試料の数で示す

比較例3

実施例1において、エチレン－酢酸ビニル共重合体の使用量を20部に、低結晶性エチレン－ブテン－1共重合体の使用量を70部に、また脂肪族系炭化水素樹脂の使用量を10部にそれぞれ変更し、ペレット（メルトインデックス6.9g/10分）とした。

この組成物ペレットを用い、実施例1と同様にして、複合基材への押出コーティング加工を行なつたが、Tダイから押出された溶融樹脂膜の両端の流れが不安定で、膜ゆれが起り、均一な厚さのラミネートが得られなかつた。

代理人

手　続　補　正　書（自発）

昭和57年6月18日

特許庁長官　島　田　春　樹　殿

1. 事件の表示

昭和56年特許願第145037号

2. 発明の名称

ヒートシール性樹脂組成物

3. 補正をする者

事件との関係　特許出願人

名　称　三井(ミツイ)ポリケミカル株式会社

4. 代　理　人

住　所　東京都港区芝大門1の2の7　阿部ビル501号

氏　名　(6600) 弁理士　吉　田　俊　夫

5. 補正の対象

明細書の特許請求の範囲の欄および発明の詳細な説明の欄

6. 補正の内容

(1) 特許請求の範囲を別紙の如くに訂正する。

〔別　紙〕

特許請求の範囲

1. (a)ビニルエステル含量が約3～15重量%のエチレン―ビニルエステル共重合体約30～50重量%、(b)密度0.85～0.90 g/cmの低結晶性または非結晶性のエチレンとプロピレンまたはブテン―1との共重合体約30～50重量%および(c)粘着付与剤約20～30重量%を均一に溶融混合してなるヒートシール性樹脂組成物。

2. エチレン―ビニルエステル共重合体としてエチレン―酢酸ビニル共重合体が用いられる特許請求の範囲第1項記載のヒートシール性樹脂組成物。

3. メルトインデックスが約1～30 g/10分の値を有する特許請求の範囲第1項記載のヒートシール性樹脂組成物。

(2) 第5頁下第4行、下第2～1行、第8頁下第7～6行および下第6行の「約20～60重量%」を、それぞれ『30～50重量%』に訂正する。

(3) 第5頁下第1行の「約10～30重量%」を『約20～30重量%』に訂正する。

(4) 第8頁下第5行の「約15～30重量%」を『約20～30重量%』に訂正する。

(5) 第8頁下第4行および第9頁第1行の「約20重量%」を、それぞれ『約30重量%』に訂正する。

(6) 第8頁下第2行および第9頁第2行の「約60重量%」を、それぞれ『約50重量%』に訂正する。

(7) 第9頁第3行の「約10重量%」を『約20重量%』に訂正する。